

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1^{er} SEPTEMBRE 1930.

PRÉSIDENTE DE M. ÉMILE ROUX.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. E. MATHIAS fait hommage à l'Académie de deux brochures intitulées :

1^o *Monographie de l'éclair fulgurant. Compléments relatifs à ses formes terminales.*

2^o *Remarques sur la pression électrostatique des foudres sphériques.*

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** annonce à l'Académie le décès de sir *Herbert Hall Turner*, Correspondant pour la section d'Astronomie, survenu au cours de la réunion de l'Union internationale de Géodésie et de Géophysique, à Stockholm.

ASTRONOMIE. — *Sur la détermination astronomique de l'époque de la disparition de l'Atlantide.* Note (1) de M. L. FILIPPOFF, présentée par M. Bigourdan. (Extrait.)

M'occupant depuis quelque temps du problème atlantéen, j'ai essayé de déterminer l'époque de la disparition de l'Atlantide par une méthode astronomique, très simple.

(1) Séance du 25 août 1930.

J'ai trouvé que la tradition sur l'Atlantide s'est conservée non seulement dans l'ancienne Égypte, comme le disait Platon, mais aussi dans les légendes diluviennes de l'Amérique préhistorique.

Ces deux traditions, d'origines si différentes, s'accordent cependant sur l'époque de la disparition de l'Atlantide. Elles la placent à l'époque où le point vernal se trouvait dans le signe zodiacal de l'Écrevisse (tradition égyptienne) et plus précisément au moment où il passait près de l'étoile ϵ de cette constellation (tradition mexicaine).

J'ai cherché, par conséquent, à déterminer si la trajectoire du point vernal passait près de cette étoile et à quelle époque cette coïncidence avait eu lieu. Le calcul montre très aisément que le point vernal se trouvait, réellement, tout près de Præsepe Cancrî l'an 7256 avant J.-C.

L'Atlantide existait donc encore pendant l'époque quaternaire. Elle n'a disparu que vers l'an 7256 avant notre ère, ce qui confirme bien la date indiquée par Platon.

GÉOMÉTRIE. — *Détermination, sans signe de quadrature, de diverses expressions relatives aux courbes gauches au moyen de deux fonctions arbitraires pouvant définir les rayons de courbure et de torsion de la courbe.* Note ⁽¹⁾ de M. S. CARRUS.

Nous prenons provisoirement, comme variable indépendante, l'arc de courbe s de la courbe gauche. Si x, y, z , désignent les coordonnées d'un point en fonction de s , on peut poser

$$x' = \sin \theta \cos \omega, \quad y' = \sin \theta \sin \omega, \quad z' = \cos \theta.$$

On en déduit

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = \theta'^2 + \sin^2 \theta \cdot \omega'^2 = \frac{1}{R^2}.$$

On peut encore poser

$$\theta' = \frac{1}{R} \cos u = \frac{d\theta}{ds}, \quad \omega' \sin \theta = \frac{1}{R} \sin u; \quad \text{d'où} \quad \tan u = \frac{d\omega}{d\theta} \sin \theta.$$

On peut prendre pour ω une fonction quelconque de θ , que nous prenons désormais comme variable indépendante; u est alors déterminé sans quadrature; $\omega(\theta)$ définit complètement l'indicatrice des tangentes : elle est donc

⁽¹⁾ Séance du 25 août 1930.

la même pour toutes les courbes admettant même indicatrice. On a alors

$$R = \cos u \frac{ds}{d\theta} = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega'^2 \sin^2 \theta}} \frac{ds}{d\theta}.$$

Donnons-nous une deuxième fonction arbitraire $s(\theta)$; R sera donné sans quadrature par la formule précédente.

Si ces fonctions $\omega(\theta)$ et $s(\theta)$ sont ainsi données, on aurait, pour connaître x, y, z , à effectuer les quadratures

$$dx = \sin \theta \cos \omega s'(\theta) d\theta, \quad dy = \sin \theta \sin \omega s'(\theta) d\theta, \quad dz = \cos \theta s'(\theta) d\theta.$$

Nous conserverons $\omega(\theta)$ mais nous allons mettre $s(\theta)$ sous une forme telle que nous puissions avoir, *sans aucun signe de quadrature*, les expressions les plus générales de x, y, z .

On a d'abord

$$z = \int \cos \theta s'(\theta) d\theta = s \cos \theta + \sigma \int \sin \theta s' d\theta = s \cos \theta + \sigma,$$

en posant $s \sin \theta = \sigma'(\theta)$, $s = \frac{1}{\sin \theta} \sigma'(\theta)$, $\sigma(\theta)$ sera une fonction arbitraire comme l'était $s(\theta)$. On aura ensuite

$$\begin{aligned} x &= \int \sin \theta \cos \omega s' d\theta = s \sin \theta \cos \omega - \int s (\sin \theta \cos \omega)' d\theta \\ &= s \sin \theta \cos \omega - \int \sigma' \frac{(\sin \theta \cos \omega)'}{\sin \theta} d\theta. \end{aligned}$$

Nous poserons pour abréger $\frac{(\sin \theta \cos \omega)'}{\sin \theta} = \alpha$, $\frac{(\sin \theta \sin \omega)'}{\sin \theta} = \beta$; α et β

seront des fonctions bien connues. Il vient alors

$$\int \alpha \sigma' d\theta = \alpha \sigma - \int \alpha' \sigma d\theta.$$

Pour faire disparaître ce signe de quadrature, nous faisons le nouveau changement de fonction $\alpha' \sigma = \sigma_1$, σ_1 désignant une nouvelle fonction qui peut être arbitraire. En substituant, il vient :

$$x = s \sin \theta \cos \omega - \alpha \sigma + \sigma_1.$$

Prenons enfin y

$$y = \int \sin \theta \sin \omega s' d\theta = s \sin \theta \sin \omega - \int s (\sin \theta \sin \omega)' d\theta.$$

Par le même procédé, on trouvera en faisant le dernier changement de

fonction

$$\sigma_1 \left(\frac{\beta'}{\alpha'} \right)' = \sigma_2',$$

$$y = s \sin \theta \sin \omega - \beta \sigma + \frac{\beta'}{\alpha'} \sigma_1 - \sigma_2.$$

En définitive on a donc bien, *sans aucun signe de quadrature*,

$$x = s \sin \theta \cos \omega - \alpha \sigma + \sigma_1,$$

$$y = s \sin \theta \sin \omega - \beta \sigma + \frac{\beta'}{\alpha'} \sigma_1 - \sigma_2,$$

$$z = s \cos \theta + \sigma.$$

Ces expressions sont ainsi connues au moyen des deux seules fonctions arbitraires $\omega(\theta)$ et $\sigma_2(\theta)$ car s , σ et σ_1 sont données successivement par

$$\left(\frac{\beta'}{\alpha'} \right)' \sigma_1 = \sigma_2', \quad \alpha' \sigma = \sigma_1', \quad s = \frac{1}{\sin \theta} \sigma'.$$

On a de plus

$$R = \frac{s'}{\sqrt{1 + \omega'^2 \sin^2 \theta}}.$$

Il est aisé de calculer alors le rayon de torsion $\frac{1}{\tau}$. On trouve simplement

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{s'} \left[\omega' \cos \theta + \frac{(\omega' \sin \theta)'}{1 + \omega'^2 \sin^2 \theta} \right].$$

On a donc bien, *sans aucun signe de quadrature l'ensemble le plus général cherché*, les fonctions $\omega(\theta)$ et $\sigma_2(\theta)$ définissant, sous une certaine forme, les rayons de courbure et de torsion de la courbe gauche.

En se donnant telles fonctions qu'on veut pour σ_2 et ω , on en déduira des rayons de courbure et de torsion. On sera certain que pour les courbes gauches correspondantes, on pourra connaître sans quadrature x , y , z et l'arc de courbe.

Remarquons que, si l'on redonnait R et τ en fonction d'une variable, il faudrait pour avoir x , y , z , s intégrer des équations différentielles contenant les dérivées jusqu'aux troisièmes ordres.

Remarque. — Des expressions de R et τ on déduit

$$(1) \quad \frac{R}{\tau} = \frac{\omega' \cos \theta}{\sqrt{1 + \omega'^2 \sin^2 \theta}} + \frac{(\omega' \sin \theta)'}{(1 + \omega'^2 \sin^2 \theta)^{3/2}} = k.$$

Le rapport $\frac{R}{\tau}$ ne dépend donc que de la fonction ω c'est-à-dire de l'indicatrice des tangentes.

D'autre part on sait que si $\frac{R}{\tau} = k$, la courbe est une hélice; a, b, c désignant des cosinus directeurs constants, on doit donc avoir une relation de la forme

$$(2) \quad a \sin \theta \cos \omega + b \sin \theta \sin \omega + c \cos \theta = \cos i.$$

Cette relation (2) est donc l'intégrale générale de l'équation (1) avec une condition entre k et i .

La vérification est aisée. On trouve la condition $k = \cot i$.

THÉORIE DES SUBSTITUTIONS. — *Simplicité du groupe fini et les ordres de ses classes d'éléments conjugués.* Note ⁽¹⁾ de M. SERGE TCHOUNIKHIN, transmise par M. Hadamard.

La liaison de la simplicité du groupe aux ordres de ses classes est peu étudiée. Le résultat fondamental dans ce domaine est obtenu par M. W. Burnside ⁽²⁾ à l'aide de la théorie des caractères. Dans le présent article l'auteur essaie de pénétrer dans ce domaine, sans avoir recours à l'emploi des caractères.

LEMME I. — Si le groupe \mathfrak{G} est représenté par $\mathfrak{H}\mathfrak{H}_1$, où \mathfrak{H} et \mathfrak{H}_1 sont ses sous-groupes, si le plus grand sous-groupe commun de \mathfrak{H} et \mathfrak{H}_1 diffère de l'unité et contient un certain sous-groupe invariant d'un des groupes \mathfrak{H} et \mathfrak{H}_1 , le groupe \mathfrak{G} n'est pas un groupe simple.

Admettons que le plus grand sous-groupe commun \mathfrak{D} contient un sous-groupe invariant \mathfrak{D}_1 du groupe \mathfrak{H}_1 . Transformons le groupe \mathfrak{H} par les éléments de \mathfrak{H}_1 . Il est évident que parmi les groupes ainsi obtenus se trouve toute la classe des sous-groupes du groupe \mathfrak{G} , conjugués à \mathfrak{H} . Tous ces sous-groupes auront un diviseur commun, qui est au moins \mathfrak{D}_1 , ce qui démontre le lemme.

LEMME II. — Si le groupe \mathfrak{G} contient deux classes ⁽³⁾ dont les ordres sont premiers entre eux, le produit $\mathfrak{W}\mathfrak{W}_1$ des normalisateurs de ces classes ⁽⁴⁾ représente tout le groupe \mathfrak{G} .

⁽¹⁾ Séance du 25 août 1930.

⁽²⁾ Si l'ordre d'une classe quelconque du groupe abstrait est p^m , le groupe ne peut pas être simple (W. BURNSIDE, *Theory of groups of finite order*, Cambridge 1911, p. 322).

⁽³⁾ Dans ce qui suit, nous ne considérons que des classes différant de l'unité.

⁽⁴⁾ Nous appelons *normalisateur* d'une classe l'ensemble des éléments du groupe \mathfrak{G} permutables avec un élément de cette classe.

Les nombres des éléments différents dans le système \mathbf{ww}_1 est égal à $\frac{ww_1}{d}$, où w et w_1 sont les ordres correspondants à \mathbf{W} et \mathbf{W}_1 , et d est l'ordre de leur plus grand sous-groupe commun. Désignons par p un certain diviseur premier du nombre n , où n est l'ordre du groupe \mathbf{G} . Supposons que la puissance maximum de p divisant n , est désignée par p^ω . Nous affirmons ainsi que la puissance maximum de p divisant la valeur $\frac{ww_1}{d}$ ne sera pas inférieure à p^ω . La plus grande puissance de p divisant $\frac{ww_1}{d}$ sera égale à $p^{\alpha+\alpha_1-\delta}$ où p^α , p^{α_1} et p^δ sont respectivement la puissance maximum de p divisant w , w_1 et d . Puisque les ordres des classes sont premiers entre eux, nous avons les inégalités suivantes entre les valeurs α , α_1 , ω :

$$(1) \quad \begin{cases} \text{si } \alpha < \omega, \text{ nous avons } \alpha_1 = \omega, \\ \text{si } \alpha_1 < \omega, \text{ nous avons } \alpha = \omega. \end{cases}$$

Remarquons que p^δ est le diviseur de w et w_1 , et nous avons $\delta \leq$ le plus petit des nombres (α, α_1) , et, par conséquent, en tenant compte de (1), nous tirons la conclusion que $\alpha + \alpha_1 - \delta \geq \omega$. D'autre part, la valeur $\frac{ww_1}{d}$ ne peut pas être $> n$, ce qui démontre le lemme.

THÉORÈME I. — Soit \mathbf{G} un groupe qui contient deux classes dont les ordres sont premiers entre eux. Supposons d'ailleurs que l'ordre de l'élément d'une des classes peut être divisé par un nombre premier p , tel que le sous-groupe de Sylow de l'ordre p^ω du normalisateur d'une autre classe soit en même temps le sous-groupe de Sylow \mathbf{G} .

Dans ces conditions, le groupe \mathbf{G} ne peut pas être simple.

Supposons que les éléments A , B sont les représentants des classes envisagées et les groupes \mathbf{W} et \mathbf{W}_1 leurs normalisateurs respectifs. Supposons que l'élément A d'ordre α satisfait aux conditions du théorème. Alors l'élément $A^{\frac{\alpha}{p}}$ fait partie du sous-groupe de Sylow d'ordre p^{ω_1} de son normalisateur, et ce sous-groupe, à son tour, fait partie d'un certain sous-groupe de Sylow \mathbf{k} d'ordre p^ω du groupe \mathbf{G} . Prenons un normalisateur \mathbf{W}_1 de la deuxième classe. D'après la condition, il contiendra le sous-groupe de Sylow \mathbf{k}^* d'ordre p^ω du groupe \mathbf{G} . Mais, dans ce cas, $C^{-1}\mathbf{k}^*C = \mathbf{k}$, où C représente un certain élément du groupe \mathbf{G} . En transformant \mathbf{W}_1 par C et en appliquant le lemme I aux sous-groupes $C^{-1}\mathbf{W}_1C$ et \mathbf{W} (d'après ce qui

précède, $C^{-1}W, CW = G$), nous voyons que le théorème est démontré.

THÉORÈME II. — *Si les ordres de trois classes du groupe sont des nombres deux à deux premiers entre-eux, le groupe ne peut pas être simple.*

Admettons que ce sont les classes A, B, C d'ordre α, β, γ respectivement. On voit facilement que le théorème ci-dessus ne peut pas être appliqué au couple (A, B) si tous les facteurs premiers de l'ordre des éléments de la classe B sont des diviseurs de α , et d'ailleurs, les facteurs premiers de l'ordre des éléments de la classe A sont des diviseurs de β . En appliquant un raisonnement analogue au couple (A, C), nous voyons que le théorème précédent ne s'applique pas aux couples (A, B) et (A, C) seulement dans le cas où l'ordre des éléments de la classe A a pour diviseurs des nombres premiers qui divisent β et γ . Or, ceci est impossible, d'après l'hypothèse faite, et, par conséquent, le théorème est démontré.

Il serait intéressant de continuer ces recherches en démontrant le théorème I dans le cas général, sans limiter par des conditions supplémentaires les ordres des éléments des classes envisagées.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la théorie des tourbillons.*

Note (1) de M. L. S. DA RIOS.

Je me propose de présenter quelques remarques sur la théorie des tourbillons se rattachant à mes travaux antérieurs sur le même sujet (*Rendiconti del circ. di Palermo*, 1906-1910; *Atti dei Lincei*, 1909; *Giornale di Mat.*, 1911; *Atti del R. Ist. Veneto*, 1916; *Atti della R. Acc. di Padova* 1916).

1. Soit \mathcal{L} une ligne-tourbillon dans une masse fluide incompressible indéfinie. Désignons par ω le tourbillon, et prenons comme système de référence le trièdre principal attaché à \mathcal{L} en un de ses points O.

En un point \mathcal{Q} très voisin du point O, j'ai obtenu les expressions *asymptotiques* suivantes pour la vitesse (u, v, w) du fluide :

$$(1) \quad \begin{cases} u = 0, \\ v = -\frac{\omega \gamma}{\varepsilon \pi (1 - \alpha^2)}, \\ w = \frac{\omega \beta}{\varepsilon \pi (1 - \alpha^2)} - \frac{\omega c}{2 \pi} \log \varepsilon; \end{cases}$$

(α, β, γ) sont les cosinus directeurs du vecteur OP, de longueur ε , et c est la courbure de la ligne \mathcal{L} en O.

(1) Séance du 25 août 1930.

2. Soit τ une surface très petite limitée par une ligne Ω . On dira *tube plein* un ensemble de lignes-tourbillons passant chacune par un point de τ ; et l'on dira *tube-canal* l'ensemble de lignes passant par les points du périmètre Ω . Si la plus grande corde δ de τ est suffisamment petite, par rapport à la vitesse induite en un point extérieur à la masse tourbillonnaire, le tube plein, ou le tube-canal, peuvent être assimilés à une ligne \mathcal{L} quelconque du système. Si, au contraire, on considère la vitesse induite en un point du tube plein ou en un point *intérieur* au tube-canal, on doit avoir recours à une analyse spéciale.

Un point \mathcal{Q} voisin d'un point O d'une ligne-tourbillon est amené à suivre le mouvement propre de O ; et il est encore porté à tourner autour du dit point. Si l'on veut assimiler la vitesse de \mathcal{Q} à la vitesse de O , il faut faire abstraction du mouvement rotatoire. En 1906, dans le but de trouver la vitesse en un point O d'un tube-tourbillon infiniment délié, j'ai regardé le tube comme un tube-canal; et j'ai identifié la vitesse induite en un point du tube avec celle d'un point de la ligne des centres des sections normales du tube-canal. Les valeurs (1) se transforment alors dans les suivantes :

$$(2) \quad \begin{cases} w = -\frac{\omega c}{2\pi} \log \varepsilon, \\ u = v = 0. \end{cases}$$

Si l'on considère (au lieu de la surface-canal) un tube plein \wedge , je montre que les valeurs (2) demeurent confirmées. Précisément, ε étant la distance de deux points Q et O de τ , les composantes de la vitesse du centre P_0 de la section τ de \wedge deviennent

$$(3) \quad \begin{cases} w = -\frac{\omega c}{2\pi} \frac{1}{\tau} \int d\tau \int \log \varepsilon d\tau_0, \\ u = v = 0; \end{cases}$$

où $\int d\tau$ désigne l'intégration par rapport au point Q , et $\int d\tau_0$ celle par rapport au point O de la section τ .

Si le tube-tourbillon est circulaire, on retrouve ainsi des résultats classiques, tandis que J. Weingarten (*Nachrichten zu Göttingen*, 1906, p. 81-93) donne pour la vitesse en un point intérieur d'un anneau-tourbillon plein la valeur double. La différence entre les deux résultats, qui a été notée aussi par M. Thiry (*Congrès des Sociétés savantes*, 1921) est due à une erreur que j'ai signalée en 1909.

3. Dans l'ensemble des mouvements d'un tube plein, on peut considérer

le mouvement des points de la ligne des centres \mathcal{L}_0 et le mouvement des points d'une section τ normale à \mathcal{L}_0 par rapport au centre P_0 . Nommons l'un *mouvement d'ensemble* et l'autre *mouvement interne*.

Le mouvement d'ensemble dépend de la configuration de la ligne \mathcal{L}_0 et de τ ; plus précisément de la valeur de

$$k = \frac{1}{2\pi\tau} \int d\tau \int \log \frac{1}{\varepsilon} d\tau_0,$$

2I étant l'intensité du tube.

En général k peut être regardé comme constante dans le temps t , si le rapport $\frac{\omega}{\log \delta}$ tend vers zéro. Par cette hypothèse et en supposant d'abord τ constante le long de \mathcal{L}_0 , j'obtiens les relations

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{dc}{dt} = cT' + 2c'T, \\ \frac{dT}{dt} = -cc' + \left\{ T^2 - \frac{c''}{c} \right\}'; \end{cases}$$

en désignant par c et T la courbure et la torsion de \mathcal{L}_0 au point O courant, et par les accents la dérivation par rapport à l'arc s de \mathcal{L}_0 . En particulier, je démontre que les tubes-tourbillons en forme de *chainette* et d'*hélice cylindrique* demeurent indéformés pendant leur mouvement.

Le mouvement interne d'un tube infiniment délié \wedge , est caractérisé par les formules

$$(5) \quad \begin{cases} v = -\frac{\omega}{\pi} \int \frac{\gamma}{\varepsilon} d\tau_0, \\ w = \frac{\omega}{\pi} \int \frac{\beta}{\varepsilon} d\tau_0. \end{cases}$$

Ces formules permettent d'obtenir les résultats suivants :

a. En faisant abstraction des sections circulaires et elliptiques, les autres sections des tubes-tourbillons rectilignes, ou non, se déforment avec le temps.

b. Les sections circulaires des anneaux ou tubes-tourbillons quelconques non rectilignes sont aussi déformables.

c. Les sections elliptiques des tubes rectilignes ne se meuvent pas rigidement, en ce sens que la distance de leurs points au centre ne reste pas constante.

ÉLECTRICITÉ. — *Nouveaux redresseurs à oxyde cuivrique.*

Note de M. H. PÉLABON, présentée par M. G. Ferrié.

Dans une précédente Note sur le redresseur à oxyde de cuivre ⁽¹⁾, nous avons signalé l'existence, dans la couche active, d'un condensateur dissymétrique comprenant une armature de cuivre (conducteur), une autre d'oxyde cuivrique (semi-conducteur), séparées par une lame isolante d'oxydule.

En réalité cette lame n'est pas formée d'oxyde cuivreux chimiquement pur.

D'après le mécanisme de l'oxydation du cuivre, si bien décrit par Debray et Joannis ⁽²⁾, elle doit provenir de la solidification d'une solution très étendue d'oxyde cuivrique dans l'oxydule. A la température ordinaire, la lame est donc formée d'une solution solide, ou ce qui est plus vraisemblable d'une suspension solide de CuO dans Cu_2O en grand excès. Dans tous les cas ce mixte est semi-isolant.

Nous nous sommes proposé de réaliser de toutes pièces d'autres condensateurs dissymétriques comprenant comme le précédent : un conducteur, un semi-conducteur et un semi-isolant. Comme conducteur nous avons pris un métal quelconque, comme semi-conducteur l'oxyde cuivrique chimiquement pur que nous avons moulé en pastilles. Ces pastilles étaient maintenues un certain temps à une température assez élevée T puis refroidies, on les rendait ainsi plus conductrices. Évidemment la température T était inférieure à celle pour laquelle l'oxyde cuivrique commence à se dissocier.

Pour obtenir des lames semi-isolantes nous avons mis par exemple un peu d'or en poudre en suspension dans une solution alcoolique de gomme laque ou dans du collodion et avec ces liqueurs nous avons préparé des pellicules. Il est encore plus simple de déposer le liquide au pinceau sur l'une des faces seulement de la pastille puis de laisser le dissolvant s'évaporer.

Il est facile alors de réaliser le condensateur. On dispose la pastille recouverte du semi-isolant entre deux pièces métalliques et l'on exerce une pression plus ou moins forte sur l'ensemble.

Nous avons pu constater qu'un condensateur de ce genre est doué d'une

⁽¹⁾ PÉLABON, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 630.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 99, 1884, p. 583 et 686.

conductivité unilatérale très nette et que le courant de plus grande intensité est toujours observé quand l'oxyde cuivrique est positif; autrement dit, dans le condensateur, il se rend du corps le moins conducteur au métal. Le condensateur est aussi un redresseur pour les courants alternatifs. Son pouvoir rectifiant que l'on peut mesurer, pour un voltage donné, par le rapport R des intensités dans les deux sens, est souvent très élevé.

Il dépend d'une foule de facteurs que l'on peut modifier à volonté : pression sous laquelle la pastille a été moulée, température à laquelle on l'a maintenue, concentration de la suspension d'or, métal que l'on peut du reste remplacer par un autre conducteur, etc.

Est-il possible de généraliser et de substituer à l'oxyde cuivrique d'autres composés semi-conducteurs?

On sait depuis les travaux de Tubandt que les composés dont il s'agit forment trois groupes :

1° Les corps qui comme PbS , SnS présentent la conductivité purement métallique ou électronique.

2° Ceux qui ont une conductivité uniquement électrolytique, le passage du courant est lié à un déplacement d'ions, le sulfure d'argent cubique appartient à ce groupe.

3° Les corps à conductivité mixte comme le sulfure d'argent orthorhombique, l'oxyde cuivrique, etc.

Chose curieuse, les semi-conducteurs du premier groupe et en particulier la galène ferment des conducteurs non rectifiants.

Cette constatation est importante, elle montre que la galène en particulier se comporte comme un métal pauvre en électrons libres. Ses propriétés rectifiantes, que l'on constate quand on l'utilise d'une autre manière, s'expliqueraient comme celles des contacts métalliques (¹).

Pour les condensateurs fermés avec les composés du troisième groupe (²), il faut chercher une autre explication de leurs propriétés rectifiantes.

Ces composés qui conduisent électrolytiquement donnent lieu à des phénomènes de polarisation que nous avons pu mettre nettement en évidence, nous avons même pu constater que la force électromotrice de polarisation est beaucoup plus importante quand CuO est négatif.

(¹) PÉLABON, *Sur la théorie électronique des mauvais contacts* (*Comptes rendus*, 188, 1929, p. 620).

(²) Nous laissons de côté pour le moment les composés du deuxième groupe.

Il nous semble que la conductivité unilatérale pourrait se comprendre par une inégale polarisation des deux électrodes dissemblables, le cuivre oxydé et les condensateurs que nous avons décrits seraient alors analogues au détecteur électrolytique du Général Ferrié.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibre à l'état fondu entre le calcium, le sodium et leurs chlorures.* Note ⁽¹⁾ de M. E. RINCK, transmise par M. H. Le Chatelier.

La réaction $\text{Ca} + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{Na} + \text{CaCl}_2$ a été étudiée récemment par Rich, Lorenz et Winzer ⁽²⁾. Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus par ces auteurs étant en désaccord complet avec la règle des phases, j'ai repris l'étude de ce système.

Règle des phases. — Les métaux calcium et sodium étant partiellement miscibles, trois cas peuvent se présenter :

a. Phase métallique homogène : tout le calcium est dissous dans le

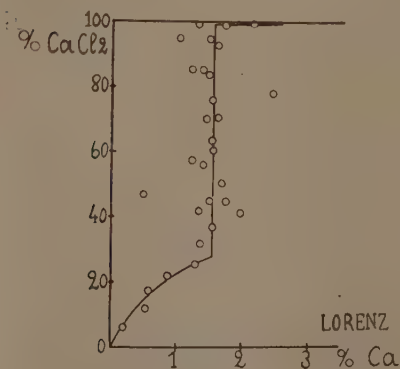


Fig. 1

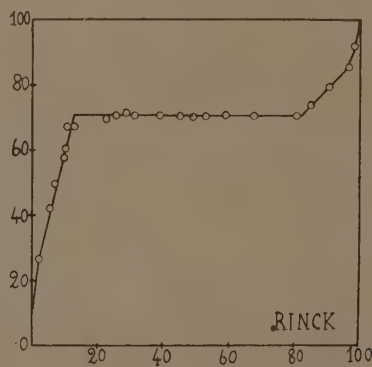


Fig. 2

sodium. Le système est bivariant, à température donnée la composition de la phase saline dépend uniquement de celle de la phase métallique.

b. Deux phases métalliques : solution saturée de Ca dans Na et solution

⁽¹⁾ Séance du 18 août 1930.

⁽²⁾ R. LORENZ et R. WINZER. *Z. anorg. allg. Ch.*, 181, 1929, p. 193.

saturée de Na dans Ca : système monovariant. A température donnée toutes les compositions sont fixées.

c. Phase métallique homogène : tout le sodium est dissous dans le calcium : système bivariant comme dans le premier cas.

En portant en abscisses les concentrations des métaux en Ca, en ordonnées celles des sels en CaCl_2 , le diagramme doit présenter l'aspect de la figure 2 et non celui de la figure établie d'après les expériences de Lorenz et Winzer. En effet dans le cas *b*, à température donnée toutes les concentrations sont fixées, notamment celle de CaCl_2 dans la phase saline. La concentration de chaque phase métallique est fixée également, mais leurs masses respectives varient, il s'ensuit que la concentration globale de Ca doit varier également. Dans le cas *b*, le diagramme doit donc présenter une partie droite parallèle à l'axe des abscisses.

Partie expérimentale. — L'équilibre peut être facilement atteint soit en partant de sodium et de chlorure de calcium, soit de calcium et de chlorure de sodium. Sauf pour quelques essais, je suis toujours parti de calcium fractionné dans le vide et de NaCl pur fondu, ces corps n'étant pas hygroscopiques comme Na et CaCl_2 . Le mélange était chauffé à 850°C. dans des tubes d'acier scellés. Après 20 minutes d'agitation en position horizontale, on laissait reposer le tube un temps égal en position verticale pour faciliter la séparation des deux phases.

Partie analytique. — Une séparation mécanique complète des phases étant impossible, il a semblé suffisant d'effectuer l'analyse de la phase saline, toujours homogène. Le sodium dissous était séparé par lavage à l'alcool absolu et dosé par la nouvelle méthode de Kahen; Ca dissous, CaCl_2 et NaCl furent déterminés par les méthodes usuelles. Connaissant ainsi la composition exacte de la phase saline, il était facile de déterminer celle de la totalité des métaux, toujours mélangés à une petite partie des sels. Lorenz et Winzer, ayant opéré dans des tubes en verre, ont effectué l'analyse du système par séparation mécanique et pesée des différentes phases. Une dizaine d'essais m'ont montré que cette méthode est défectueuse, vu qu'il est matériellement impossible d'arriver à une séparation quantitative des métaux et des sels.

Les résultats obtenus sont résumés pour la température de 850°C. sur la figure 2: (Concentrations pour 100 en poids pour les deux figures.) La courbe a bien la forme prévue par la règle des phases. A 850°C. le système invariant a donc la composition suivante :

Phase saline : 71 pour 100 CaCl_2 ;

Phase métallique légère : solution saturée à 13 pour 100 de Ca dans Na;

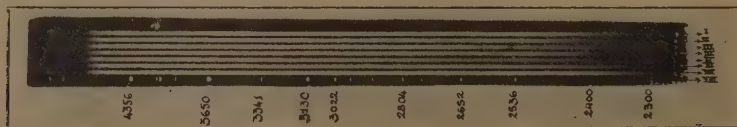
Phase métallique lourde : solution saturée à 17 pour 100 de Na dans Ca.

Des essais faits à 975°C . et 1100°C . ont montré que l'effet thermique de la réaction est voisin de zéro.

Remarquons encore qu'un tel système se prête au tracé de la courbe de miscibilité, en fonction de la température, des métaux prenant part à la réaction d'équilibre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques propriétés de l'alcool absolu*. Note ⁽¹⁾ de MM. J. BARBAUDY et A. LALANDE, transmise par M. H. Le Chatelier.

Les nouveaux procédés azéotropiques permettent maintenant d'obtenir industriellement de l'alcool absolu très pur. Au laboratoire cette substance est difficile à préparer à la fois anhydre et pure en quantités importantes : quelles que soient les méthodes employées, il se forme des traces de produits d'oxydation qui communiquent à la matière un mauvais goût de poisson. Ayant à entreprendre une étude sur les propriétés des mélanges d'alcool éthylique, d'éther et d'eau, nous nous sommes adressés à l'industrie qui a mis à notre disposition 100 litres d'alcool absolu dont nous donnons dans la présente Note les propriétés.



Spectres n° I et VI : alcool étudié; spectre n° II : alcool partiellement oxydé; spectre n° III : alcool contenant des traces de carbures cycliques; spectre n° IV : alcool contenant du cyclohexane; spectre n° V : alcool contenant des traces d'alcoolates alcalino-terreux; spectre n° VII : cuve du spectrographe vide; spectre n° VIII : arc au mercure.

Analyse. — Produit limpide, incolore, neutre, ayant bon goût et bonne odeur; absence d'aldéhydes au réactif de Schiff, absence de carbures (méthode de Guinot, *Bull. Soc. chim.*, 2, 1925, p. 1008), enfin transparence parfaite dans l'ultraviolet (voir la figure). La densité à $25^\circ \pm 0,02$ est égale

(¹) Séance du 18 août 1930.

à 0,78523 ce qui correspond à une teneur en alcool de 99,96 pour 100 en poids.

Point d'ébullition. — Il a été déterminé avec un ébullioscope Swiętosławski au moyen d'un thermomètre Baudin lu à 0°,01 avec une lunette.

Ce thermomètre possédait un grain de mercure entre le point 0 et le point 50. On profitait de cette circonstance pour déterminer le coefficient de dilatation apparent du mercure d'où l'on déduisait la correction de colonne. Par immersion ou émergence du grain, toutes choses restant égales d'ailleurs, on observait deux points d'ébullition apparents dont la différence permettait de calculer le coefficient de dilatation apparent au mercure. On a trouvé : 0,000145.

Indices de réfraction et dispersion. — Nous avons employé un disperso-réfractomètre Féry vérifié à l'aide d'eau bisdistillée.

TABLEAU DES POINTS D'ÉBULLITION.

Exp. n°.	Nature du liquide.	P mm. Hg.	T° Eb.
1.....	Eau (vérification)	760,0	99,990
2.....	Alcool à 99,96 %	760,0	78,385
3.....	id.	755,6	78,245
4.....	id.	758,8	78,345
5.....	id.	761,9	78,470
6.....	id.	760,0	78,390
7.....	id.	761,8	78,455
8.....	id.	756,6	78,275
9.....	id.	754,7	78,240
10.....	id.	758,6	78,355
11.....	id.	754,3	78,200
12.....	id.	760,0	78,380
13.....	id.	754,3	78,220
14.....	Eau (vérification)	760,0	100,000

Point d'ébullition adopté,

$$P. E_{760} = 78^{\circ},385 \pm 0,01 \quad \text{et} \quad [dT/dP]_{760} = 0,034^{\circ}/\text{mm.}$$

TABLEAU DES INDICES.

Alcool.

Eau.

	Longueurs d'onde.					Longueur d'onde 0,589.	
	0,671.	0,589.	0,578.	0,546.	0,436.	Théoriques (1).	Trouvés.
n_{20}	1,3591	1,3612	1,3616	1,3627	1,3690	1,33300	1,3330
n_{25}	1,3570	1,3591	1,3594	1,3606	1,3669	1,33250	1,33245
n_{30}	1,3549	1,3570	1,3574	1,3586	1,3648	1,33190	1,3319

(1) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Table* (supplément, 1927).

Pour les λ comprises entre $0^{\mu},436$ et $0^{\mu},671$ $dn/dt = 0,00042 \pm 0,00001$,

Tension superficielle. — Nous avons employé le tensiomètre de Lecomte du Nouÿ. D'après cet auteur (1) on a

$$(I) \quad \gamma = P/2\pi R$$

où R est le rayon de l'anneau, P la traction, en dynes, sur l'anneau à la rupture, γ la tension superficielle en dynes par centimètre.

Nous avons préféré utiliser la formule de Harkins et Jordan (2)

$$(II) \quad \gamma = (P/2\pi R) \times f(R^3/V, R/r),$$

où r est le rayon du fil de l'anneau V le volume maximum de liquide soulevé et $f(R^3/V, R/r)$ est un coefficient dont les valeurs en fonction de R^3/V et R/r sont données par Harkins sous forme de tableaux.

On admet pour l'eau à 22° la valeur $\gamma_e^{\text{eau}} = 72,43$ dynes/cm (3).

On a trouvé $P/2\pi R = 72,35$, d'où, d'après la formule (II),

$$\gamma_e^{\text{eau}} = 72,35 \times 0,991 \quad \text{et} \quad \frac{\gamma_e^{\text{eau}}}{\gamma_e^{\text{eau}}} = 1,010.$$

Nous admettons que cette correction provient de l'inclinaison du plan de l'anneau sur l'horizon et que ce coefficient se conserve en valeur relative pour les autres mesures.

Pour l'alcool on a trouvé à 21°

$$P/2\pi R = 24,15 \pm 0,05, \quad \text{d'où} \quad \gamma_e^{\text{alc}} = 22,10 \pm 0,05 \text{ dyne/cm.}$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Changement de composition du constituant cémentite au cours du revenu des aciers spéciaux.* Note (4) de MM. **ALBERT PORTEVIN** et **PIERRE CHEVENARD**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Dans les fontes blanches au manganèse et au chrome, le point de Curie de la cémentite et l'amplitude de l'anomalie dilatométrique de ce carbure varient d'une façon continue avec la teneur en addition. Nous en avons

(1) *Équilibres superficiels des solutions colloïdales.*

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 1751.

(3) *Intern. Crit. Tables*, 4, p. 447.

(4) Séance du 18 août 1930.

conclu à l'existence de solutions solides de carbures ou cémentites complexes, et nous avons signalé la possibilité d'étudier, par l'analyse dilatométrique, comment varie le partage de l'addition entre les phases cémentite et ferrite, au cours du traitement des aciers au manganèse ou au chrome ⁽¹⁾. Voici, à titre d'exemple, l'évolution des phénomènes au cours du revenu d'un acier à 1,5 pour 100 de carbone et 2 pour 100 de manganèse hypereutecté.

L'échantillon, préalablement trempé à 1180° dans l'eau, traitement qui laisse l'acier à l'état austénitique, est étudié au dilatomètre différentiel par la méthode des revenus isothermes : chauffé à la vitesse de 250° par heure et maintien de la température visée θ_r pendant 7 heures. Le résultat de chaque revenu est caractérisé par les

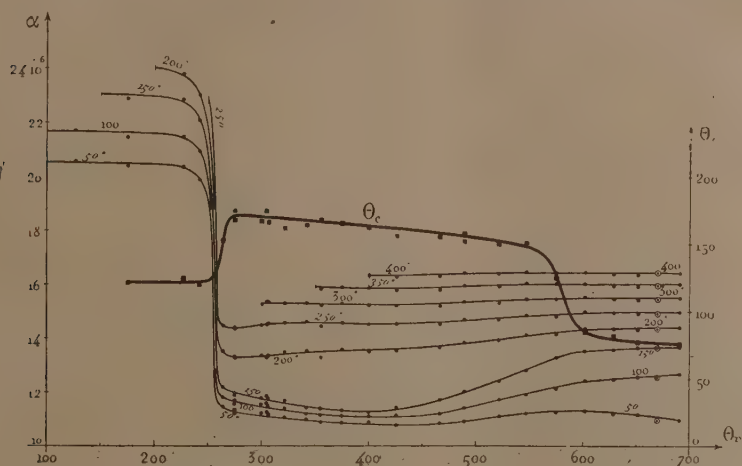


Fig. 1.

valeurs de la dilatabilité α (fig. 1), calculées d'après la courbe de refroidissement depuis la température θ_r jusqu'à l'ambiante, par la température θ_c du point de Curie de la cémentite, par l'amplitude C de l'anomalie de la cémentite, par l'expansion totale $\frac{\partial L}{\partial T}$ résultant du cycle thermique, par le gain de dureté $\partial \Delta$ (fig. 2) et par les valeurs, relatives à 20°, de la résistivité ρ , de l'aimantation rémanente \mathcal{J}_r (correspondant à un champ de 900 gauss), et du champ coercitif \mathcal{H}_c . Ces grandeurs sont portées sur les figures ci-jointes en fonction de la température de revenu θ_r .

(1) P. CHEVENARD et A. PORTEVIN, *Résultats obtenus par l'étude dilatométrique des fontes* (Comptes rendus, 180, 1925, p. 1482).

Au-dessous de 200° , le revenu amène la précipitation d'un carbure dont le point de Curie est d'environ 120° , mais le fer reste à l'état γ . Le retour de l'état γ à l'état α s'amorce entre 200° et 225° . Ce retour, caractérisé par

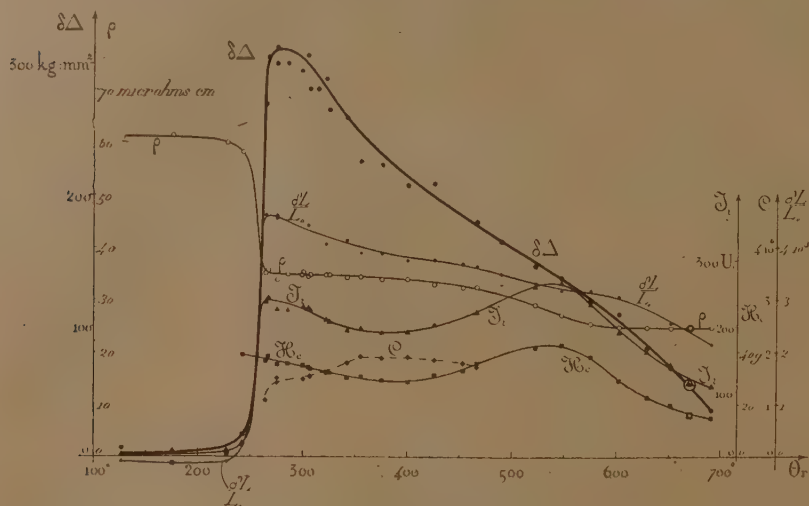


Fig. 2.

la chute de la dilatabilité et de la résistivité, par la brusque augmentation de la dureté, de l'aimantation rémanente J_r et de l'expansion $\frac{\delta L}{L_0}$, est pratiquement complet à partir de 260° : l'allure faiblement descendante des isothermes 50° , 100° et 150° de la dilatabilité, pour θ_r compris entre 260° et 400° , s'explique, en effet, par les changements de l'anomalie de la cémentite. Le carbure, précipité au cours de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ du fer, est distinct du carbure libéré au-dessous de 200° ; son point de Curie est plus élevé de 50 degrés : il est donc plus pauvre en manganèse.

Après revenu à température peu supérieure à 260° , le carbone n'est pas tout entier à l'état de carbure, puisque l'anomalie de la cémentite n'a pas son amplitude totale : une partie est à l'état dissous. Comme le fer est à l'état α , il faut admettre la réaction : austénite \rightarrow agrégat « martensite + carbure ». A mesure que θ_r s'élève, la martensite formée est de moins en moins carburée, résultat prouvé par l'accroissement de l'anomalie C , la baisse rapide de la dureté, la diminution graduelle de la résistivité et de l'expansion $\frac{\delta L}{L_0}$.

Après revenu à 400°, l'acier est tout entier à l'état de sorbite, c'est-à-dire d'agrégat « carbure + ferrite à peu près exempt de carbone ». Pour les températures θ , plus élevées, le carbure précipité pendant la chauffe réagit sur la ferrite et s'enrichit en manganèse à ses dépens; d'où baisse du point de Curie de la cémentite, changement d'allure des isothermes 50°, 100° et 150° de la dilatabilité, baisse de la résistivité et modification des propriétés magnétiques.

Ainsi, par l'analyse dilatométrique complétée par l'étude de la résistivité, on obtient un faisceau de données permettant de suivre les changements de concentration et de proportion des trois phases : cémentite, solution α et solution γ . Ces changements, joints aux modifications de la finesse de structure indiquées par l'examen micrographique, expliquent complètement les variations de la dureté et des propriétés magnétiques de l'acier.

CHIMIE PHYSIQUE.* — *Étude au moyen des rayons X, de certains éthers de la cellulose et du glucose.* Note (1) de M. A. NOWAKOWSKI, transmise par M. Maurice de Broglie.

On a critiqué récemment le modèle de la cellulose donné par O. L. SPONSLER et W. H. DORE (2) et par K. H. MEYER et H. MARK (3) qui éclaire cependant parfaitement les propriétés physiques et chimiques de celle-ci, et qui est basé sur la liaison glucosidique de la cellobiose en chaînes de valences principales dans la direction des fibres cellulosiques : K. HESS et C. TROGUS (4) ont indiqué que les éthers à longues chaînes de la cellulose, par exemple l'éther tristéarique, devaient donner un diagramme de fibres, les longues chaînes étant placées perpendiculairement à l'axe de la fibre.

Dans une première série d'expériences nous avons fait l'analyse röntgenographique de la structure des éthers dilaurique et distéarique de la cellulose obtenus par A. GRÜN et F. WITTKA (5) et des mêmes éthers obtenus par nous dans différentes conditions expérimentales (réactions dans les mélanges benzène-pyridine et benzène-quinoléine pendant des temps allant

(1) Séance du 18 août 1930.

(2) O. L. SPONSLER et W. H. DORE, *Colloid Symp. Monogr.*, 4, 1926, p. 174.

(3) K. H. MEYER et H. MARK, *Ber. d. d. chem. Ges.*, 61, 1928, p. 593.

(4) K. HESS et C. TROGUS, *Ber. d. d. chem. Ges.*, 61, 1928, p. 1982.

(5) A. GRÜN et F. WITTKA, *Z. ang. Chemie*, 34, 1921, p. 645.

jusqu'à six semaines). Les diagrammes de ces corps montrent très nettement que la structure interne de la cellulose a été complètement détruite par la fixation des longues chaînes aliphatiques; on n'obtient plus que des diagrammes de Debye-Scherrer au lieu des diagrammes de fibres. Les distances réticulaires attribuables aux anneaux les plus intenses ont une valeur de $4,5 \text{ \AA}$ pour les éthers dilauriques de la cellulose et $4,4 \text{ \AA}$ pour les éthers distéariques, ce qui est en bonne concordance avec la valeur trouvée par K. Hess et C. Trogus⁽¹⁾ pour l'éther tristéarique.

Étant donné que les éthers cellulosiques, à cause de leur nature microcristalline, ne permettent que l'emploi de la méthode de Debye-Scherrer, insuffisante ici, nous avons cherché à définir indirectement leur structure chimique par l'étude des corps moins compliqués et constituant les éléments fondamentaux de la cellulose, c'est-à-dire du glucose et de la cellobiose.

Dans ce but, nous avons préparé des cristaux uniques ou des faisceaux de fibres bien orientées. Nous avons réussi à faire ainsi un diagramme de cristal tournant de l'éther α -pentacétique du glucose et des diagrammes de fibres des éthers α -pentalaurique et α -pentapalmitique. Pour obtenir ces deux derniers composés sous la forme fibreuse, nous les avons fait cristalliser dans un thermostat à 20° C. dans une solution de chloroforme-alcool absolu.

Dans le Tableau suivant nous indiquons les valeurs des périodes d'identité I suivant la direction de l'axe des fibres. Il en ressort :

TABLEAU.

Éthers du glucose.	$\mu.$	I.
α -pentacétique.....	16.36,5	5,39 \AA
α -pentalaurique.....	16.42	5,36
	35.38	5,28 (2 ^e ordre)
α -pentapalmitique.....	16.38,5	5,38

que les éthers de glucose se disposent toujours suivant une seule et même direction qui coïncide avec le côté de la cellule élémentaire défini dans le Tableau (5,28 — 5,39 \AA).

En outre, la discussion des diagrammes permet de constater que les

(¹) K. HESS et C. TROGUS, *loc. cit.*

longues chaînes aliphatiques de ces éthers sont placées perpendiculairement, ou presque perpendiculairement, à l'axe des fibres; on observe en effet, sur l'équateur, de forts points d'interférences dont la position varie régulièrement avec la longueur des chaînes carbonées introduites dans la molécule du glucose.

Conclusions. — Nous avons pu constater que les molécules de certains éthers du glucose sous forme fibreuse présentent toujours la même direction, et que les longues chaînes aliphatiques sont placées plus ou moins perpendiculairement à l'axe de fibre. Ces résultats sont en bonne concordance avec les conclusions que permet de tirer le modèle de la cellulose donné par Sponsler et Dore, et Meyer et Mark. Néanmoins, il reste à trouver la raison pour laquelle les éthers cellulosiques à longues chaînes substituées ne donnent que des diagrammes indiquant un arrangement irrégulier des cristaux (diagrammes de Debye-Scherrer), comme nous l'avons indiqué au début de cette Note. Nous espérons pouvoir étudier ce phénomène en étendant nos recherches aux éthers du β -glucose, de la cellobiose et d'autres polysaccharides.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'hydrogène et de ses carbures sur le baryum.*

Note de M. **PAUL REMY-GENNETÉ** transmise par M. H. Le Chatelier.

L'hydrogène peut se combiner au baryum dès la température ordinaire. L'essai a été réalisé avec du baryum préparé par la méthode de Guntz, puis redistillé : 1^g,84 de baryum ainsi obtenu a été soumis à l'action de l'hydrogène pur et sec dans un tube de verre mesurant 234^{cm} rempli d'hydrogène à 20° sous 639^{mm} de pression; au bout de deux mois et demi, la pression était descendue aux environs de 1^{mm}; des mesures précises de la tension de dissociation de l'hydrure de baryum ainsi obtenu seront faites à cette température de 20°.

La même expérience, tentée dans des conditions analogues avec le méthane et l'acétylène, n'a montré aucune trace d'absorption après un mois de contact; cette différence d'action vis-à-vis du baryum de l'hydrogène et de ses carbures pourrait servir de base à une méthode de séparation de l'hydrogène dans un mélange de ce gaz avec du méthane et de l'acétylène. Il est possible d'ailleurs que la réaction soit rendue plus rapide avec du métal plus divisé (des essais en ce sens sont en cours).

L'oxyde de carbone ne réagit pas non plus dans les mêmes conditions. Quant à l'azote, il fera l'objet d'une étude spéciale.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'inflammation et la combustion des mélanges de pentane et d'air.* Note ⁽¹⁾ de MM. M. PRETTE, P. DUMANOIS et P. LAFFITTE, transmise par M. H. Le Chatelier.

Dans une précédente Note, nous avons montré que, lorsqu'on envoie un courant continu d'un mélange d'air et de pentane en excès, dans un récipient dont on élève progressivement la température, on observe deux inflammations du mélange gazeux : la première entre 270 et 300°, et la seconde au delà de 660°. Entre 300 et 660°, ces mélanges ne donnent pas de flammes, mais sont seulement lumineux lorsqu'on les observe dans l'obscurité. Nous avons étudié l'influence sur ces phénomènes de corps ayant des propriétés antidétonantes ou pro-détonantes : ce sont les résultats de ces recherches qui sont rapportés dans la présente Note.

Ces expériences ont été faites à l'aide du dispositif déjà décrit. Le corps dont on étudiait l'influence était ajouté à l'état liquide, en quantité mesurée, au pentane, et ce mélange liquide était alors vaporisé dans un courant d'air comme il a été expliqué dans le cas du pentane pur.

Nous avons d'abord étudié le benzène qui a des propriétés légèrement antidétonantes. L'addition de quantités croissantes du benzène dans le pentane élève la température à laquelle commence la première inflammation. Si la quantité de benzène ajoutée au pentane est comprise entre 3 et 7 à 8 pour 100 (en volume), cette température croît de 260 à 285°. En même temps, la flamme se propage plus lentement. Elle est moins brillante et plus diffuse au milieu d'une sorte de halo lumineux. La température maxima au-dessus de laquelle ne peut plus se produire cette combustion n'est pas modifiée : elle est toujours de 300° environ.

Quant à la luminosité qui apparaît avant la flamme, elle n'est plus perceptible qu'à partir de 250° (au lieu de 220° en l'absence de benzène). Si la quantité de benzène ajoutée au pentane est supérieure à 8 pour 100, on n'observe plus de combustion entre 260 et 300°. Quant à la luminosité du mélange gazeux, elle ne commence à apparaître qu'à des températures de plus en plus élevées au fur et à mesure que l'on augmente la proportion de

(¹) Séance du 25 août 1930.

benzène dans le pentane. Pour un mélange contenant 25 pour 100 de benzène dans le pentane, elle ne commence à apparaître que très faiblement au-dessus de 280°. Mais la température d'inflammation supérieure (660°) n'est pas modifiée par la présence de quantités, même assez grandes, de benzène dans le pentane.

L'étain tétréthyle, qui a des propriétés antidétonantes un peu plus énergiques que le benzène produit des effets analogues, mais pour des concentrations plus faibles. Ainsi 1 pour 100 d'étain tétréthyle dans le pentane produit à peu près le même effet que 7 pour 100 de benzène. A 285° on n'obtient pas, à cette concentration, une véritable flamme, mais il se propage dans le récipient une luminosité diffuse très intense.

Le plomb tétréthyle, qui est le meilleur antidétonant connu, produit des effets plus énergiques encore. Nous l'avons employé comme on l'utilise habituellement, c'est-à-dire sous forme d'éthylefluide, composé de 55 pour 100 de plomb tétréthyle, 36 pour 100 de bromure d'éthylène et 9 pour 100 de monochloronaphtalène. Une proportion de 4 pour mille d'éthylefluide dans le pentane supprime complètement la première inflammation des mélanges de pentane et d'air.

De plus l'apparition de la luminosité est retardée jusque vers 340° pour les mélanges air-pentane tenant moins de 4 pour 100 de pentane (en volume) et jusque vers 290° pour un mélange contenant 11,55 pour 100 de pentane dans l'air. La température à laquelle se produit la seconde inflammation n'est pas modifiée, sauf cependant pour les mélanges très riches en pentane (plus de 6 pour 100), c'est-à-dire les mélanges situés bien au delà de la limite supérieure d'inflammabilité ordinaire. Ces mélanges s'enflamment au-dessus de 700°, et même de 750° (pour les mélanges à plus de 13 pour 100 de pentane) en l'absence de plomb tétréthyle; mais en présence de plomb tétréthyle on n'obtient plus d'inflammation, même à 800°.

Le nitrite d'amyle, qui a été signalé comme ayant des qualités pro-détonantes, ajouté à la teneur de 1 pour 100 en volume dans le pentane liquide élève la température de première inflammation jusque vers 285°. Mais son action la plus nette et la plus caractéristique est que, dans ce cas, la vitesse avec laquelle se propage la flamme est très nettement accélérée, alors que les antidétonants la ralentissent notablement (lorsqu'ils sont à une concentration trop faible pour la supprimer).

En résumé, dans le cas des mélanges air-pentane riches en pentane, les antidétonants ont une action très nette surtout sur la première inflamma-

tion qui, ou bien se produit à température plus élevée, ou bien est supprimée si l'antidétonant est énergique, ou en quantité suffisante. De plus, lorsqu'ils ne les suppriment pas, ils ralentissent la vitesse de cette flamme, alors qu'au contraire un pro-détonant l'accélère.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action du chlorure d'aluminium sur les cétones arylaliphatiques, aliphatiques et hydro-aromatiques en présence d'amines aromatiques tertiaires.* Note ⁽¹⁾ de MM. CH. COURTOT et V. OUPEROFF, présentée par M. Delépine.

Nous avons établi, dans une précédente Note, que les cétones aromatique des séries benzénique, naphthalénique et fluorénique se condensaient avec les amines aromatiques tertiaires, en présence de chlorure d'aluminium et que les groupements diméthylaminés mettaient obstacle à cette condensation. Il convenait d'examiner comment les cétones arylaliphatiques se comportent dans les mêmes conditions. L'expérimentation a porté sur l'acétophénone, la benzylidène-acétone, la benzylidène-acétophénone et l' α -indanone. En général, nous n'avons pas observé de condensation de la cétone avec l'amine tertiaire dans ces cas, mais des phénomènes de condensation d'une molécule de cétone sur une ou plusieurs autres molécules de cette même cétone.

Avec l'acétophénone, par exemple, bien que nous ayons fait varier méthodiquement la température, la dilution des corps réagissants, nous aboutissons toujours au terme, considéré par Delacre ⁽²⁾ comme l'ultime autocondensation : le triphénylbenzène ($F = 170^\circ$). Le rendement peut atteindre 50 pour 100, et c'est là, semble-t-il, un mode pratique de préparation de cet intéressant carbure.

La fragilité de la benzylidène acétone est telle, dans nos conditions d'expérience, que nous n'arrivons qu'à des résines, sans caractère basique et desquelles nous n'avons pu isoler jusqu'à présent, aucun composé défini.

La benzylidène acétophénone opposée à la diméthylaniline, en présence de Cl^3Al , à la température de 30° - 40° , conduit à un composé d'addition de la diméthylaniline sur la liaison double, fait à rapprocher de ce qu'a observé Vorlaender ⁽³⁾ avec le benzène. A température élevée (91 - 92°) il y a scission de la molécule et formation du leuco-dérivé du vert malachite.

⁽¹⁾ Séance du 25 août 1930.

⁽²⁾ *Bull. Acad. Royale Belg.*, 1900, p. 68, 87.

⁽³⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1144.

Dans le cas de l'*indanone*, l'aptitude de la molécule cétonique à se condenser avec elle-même est exclusive de toute autre réaction et nous formons ainsi l'anhydro-*bis-indanone* ($F = 142^\circ$) et du *truxène* ($F = 365-368^\circ$).

Il était évident, d'après les résultats précédents, que des cétones purement aliphatiques, telles que l'acétone ou la propione, donneraient lieu à des phénomènes de condensation sur elles-mêmes, plutôt que d'entrer en jeu avec la diméthylaniline. Nous avons pu isoler dans ces réactions, des termes intermédiaires, jusqu'ici obtenus soit par action des alcalis, soit au moyen des alcoolates magnésiens mixtes ⁽¹⁾ (Grignard et Fluchaire).

En effet, avec l'acétone ordinaire, à la température de 10° , nous avons observé, comme Grignard et Fluchaire, la formation d'un cétole de formule brute $C^9H^{16}O_2$ qui doit correspondre vraisemblablement au terme précédant immédiatement la phorone, sans cependant qu'une démonstration de constitution ait été faite jusqu'à présent.

Avec la *propione*, le phénomène est beaucoup plus net, et à la température de $40^\circ-50^\circ$, on arrive assez facilement, avec un rendement de l'ordre de 20 pour 100, c'est-à-dire très supérieur à celui obtenu avec les alcoolates magnésiens, au cétole simple provenant de l'addition de deux molécules de propione : le dipropione-alcool, identifié avec celui obtenu par Grignard et Fluchaire. Cette différence de rendement observée en utilisant soit les alcoolates magnésiens mixtes, soit Cl^3Al , est du reste tout à fait conforme à la théorie de M. Grignard : les alcoolates sont des énolisants et la preuve en a été donnée par la formation du benzoate d'énol. Alors que le chlorure d'aluminium est un cétonisant : aucun benzoate d'énol n'a pu être formé et en corrélation avec cet essai négatif, l'absorption de brome selon la technique de K. Meyer ⁽²⁾ a été absolument nulle, ce qui établit ici encore l'absence, ou pour le moins, la quantité négligeable d'énol formé.

Ces résultats acquis, il était intéressant de faire graviter dans notre expérimentation les cétones hydro-aromatiques, telles que cyclopentanone, cyclohexanone, subérone et camphre.

Seule, la *cyclohexanone* entre en réaction avec la diméthylaniline sous l'action de Cl^3Al pour donner, à la température de $40^\circ-50^\circ$, le tétraméthyl-diamino-diphényl-1,1'-cyclohexane. Ce sont de fines aiguilles, incolores, assez solubles dans l'éther, plus difficilement dans l'alcool ($F = 158^\circ$). A basse température, au contraire ($10-20^\circ$), l'autocondensation est exclusive et nous isolons la cyclohexylène- α -cyclohexanone que nous avons caractérisée par son oxime ($F = 152^\circ$) ⁽³⁾.

La *cyclopentanone* conduit déjà, à température ordinaire, à une masse goudronneuse d'où nous n'avons rien pu isoler, alors qu'à 0° , l'anhydrobicyclopentanone a été nettement caractérisée par son oxime ($F = 123-124^\circ$) ⁽³⁾.

La *subérone* se condense aussi sur elle-même en cycloheptylène cycloheptanone déjà décrite par Godchot ⁽⁴⁾.

(1) *Annales de Chimie*, 9, 10^e série, 1928, p. 23.

(2) *Liebigs Ann.*, 380, 1911, p. 212.

(3) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 29, 1896, p. 2966.

(4) *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 1387.

Le *camphre* est resté complètement inaltéré.

En résumé, le chlorure d'aluminium agit comme condensant des cétones aromatiques avec la diméthylaniline, à la condition que les cétones ne ferment pas de groupement dialcoylaminé.

Pour toutes les autres cétones, le chlorure d'aluminium est un agent d'autocondensation qui sera souvent le réactif de prédilection pour ce genre de réactions (acétophénone, α -indanone, propione, subérone, par exemple).

Nous observons avec la cyclohexanone un résultat différent de ceux mentionnés avec les autres cétones hydro-aromatiques et ceci confirme l'opinion de Petrenko-Kritschenko ⁽¹⁾ qui considère le carbonyle de cette cétone comme particulièrement actif. Elle ne se classe pas régulièrement dans la série de ses homologues.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Sur l'étage de végétation.*

Note ⁽²⁾ de M. **LOUIS EMBERGER**, transmise par M. Ch. Flahault.

Nous avons indiqué le moyen d'exprimer le climat de façon synthétique ⁽³⁾. Cette possibilité permet de mettre plus d'ordre dans les groupements végétaux décrits et d'avoir une vue d'ensemble sur leur signification écologique et leurs rapports naturels.

On peut distinguer dans les limites du climat méditerranéen, climat de la *région méditerranéenne*, pris comme exemple, cinq climats méditerranéens *sous-régionaux*; ce sont : le *climat méditerranéen aride*, le *climat méditerranéen semi-aride*, le *climat méditerranéen tempéré*, le *climat méditerranéen humide* et le *climat méditerranéen de haute montagne*. Chacun d'eux peut être exprimé graphiquement par le procédé que nous avons indiqué. En traçant les limites de chacun de ces climats, on met en évidence cinq étages climatiques correspondant aux climats sous-régionaux.

La délimitation des climats est provisoirement plus ou moins arbitraire; elle ne l'est pas plus que la délimitation des étages géologiques.

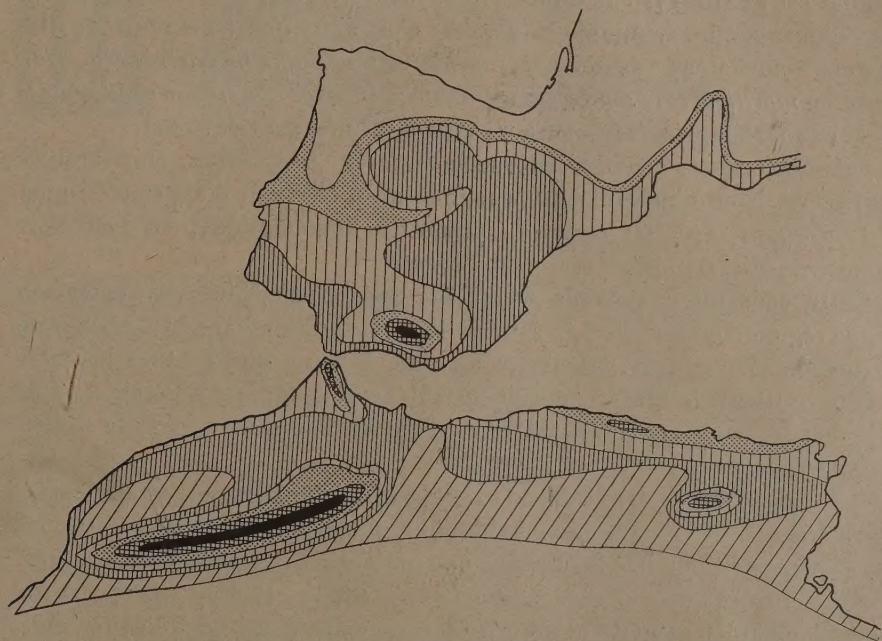
Les groupements végétaux qui peuplent chacun de ces étages climatiques sont écologiquement apparentés, comme le sont les genres d'une même

⁽¹⁾ *J. f. prakt. Chem.*, 81, 1910, p. 314.

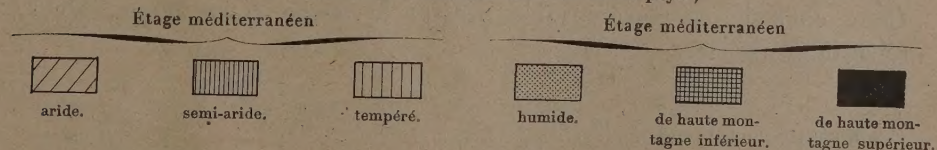
⁽²⁾ Séance du 23 juin 1930.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 389.

famille de plantes; leur ensemble forme un *étage climatique de végétation*. On distingue ainsi cinq étages climatiques de végétation correspondant chacun à un climat sous-régional : les étages de *végétation méditerranéen aride, semi-aride, tempéré, humide et de haute montagne*. Nous considérons comme appartenant au même étage de végétation, comme équivalents,



Répartition schématique des étages de végétation dans une partie de la région méditerranéenne. (Cette carte ne fixe pas des limites géographiques; elle indique seulement le développement de la région méditerranéenne dans les divers pays.)



comme semblables, tous les groupements végétaux croissant dans des conditions de milieu climatique caractérisant cet étage, quelle que soit leur composition floristique.

Nous faisons abstraction de la composition floristique; elle résulte des vicissitudes historiques (migrations, survivances, endémismes) plutôt que

des rapports réels entre végétation et milieu. Il convient de réserver aux subdivisions territoriales floristiques les termes de Domaine, Secteur, etc.

La région de végétation se subdivise en étages de végétation (comme l'Ordre en Familles. L'étage, tel que nous l'entendons, nous apparaît comme l'unité systématique fondamentale en phytosociologie, comme la famille est l'unité systématique la plus claire. L'étage se décompose en sous-étages comme la famille en genres; c'est ainsi que nous pouvons distinguer pour l'étage méditerranéen aride le *sous-étage méditerranéen aride doux* ou *maritime* et le *sous-étage méditerranéen aride extrême* ou *continental*. Chaque sous-étage correspond à un type de climat sous-régional.

Les sous-étages se subdivisent eux-mêmes en *Associations*, comparables à l'Espèce. Nous n'insistons pas ici sur ce qu'il convient d'appeler du nom d'*Associations*; en cette matière, comme en Systématique, on peut voir grand ou petit, il importe peu pour l'instant.

Cette conception nouvelle de l'étage permet d'éclairer la végétation d'une région, comme elle a permis de faire la lumière dans la multiplicité des dépôts géologiques. On reconnaît tout de suite que de tous les pays méditerranéens, le Maroc possède seul la série complète des étages méditerranéens; la France, l'Italie, etc. n'ont qu'une faible part de région méditerranéenne.

Il y a parallélisme étroit dans l'expression des faits entre la géologie stratigraphique et la Géographie botanique. L'étage climatique de végétation, tel que nous le définissons, devient une unité qui a des caractères propres, pleinement dégagée et indépendante de l'altitude. Il était nécessaire de séparer complètement la notion d'étage de celle d'altitude, d'éviter ainsi des confusions entre un point de vue de Géographie régionale ou descriptive et un principe phytosociologique de classification rationnelle. Cette confusion a privé jusqu'à présent le terme étage d'une valeur scientifique précise.

La séance est levée à 15^h 15^m.

A. Lx.

